



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ

рег. No 20/14-496(5)

21 сентября 1999 г.

СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности Российского Агентства по патентам и товарным знакам настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы и чертежей (если имеются) заявки на выдачу патента на изобретение N 98103736, поданной в феврале месяце 24 дня 1998 года.

Название изобретения: Оптический поляризатор.

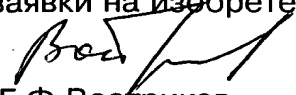
Заявитель (и): МИРОШИН Александр Александрович.

Действительный автор(ы): Хан Ир Гвон,
Ворожцов Георгий Николаевич,
Шишкина Елена Юрьевна,
Мирошин Александр Александрович,
Карпов Игорь Николаевич.



RECEIVED
MAY 31 2002
TC 1700

Уполномоченный заверить копию
заявки на изобретение


Г.Ф.Востриков
Заведующий отделом

Оптический поляризатор

Изобретение относится к оптике, а именно, к оптическим поляризаторам света, которые могут быть использованы в производстве поляризационных пленок и стекол, в том числе ламинированных для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры. Кроме того, заявляемые оптические поляризаторы могут быть также использованы в производстве жидкокристаллических дисплеев и индикаторов.

Поляризаторы света, преобразующие естественный свет в поляризованный, являются одним из необходимых элементов современных устройств отображения информации на жидких кристаллах (ЖК), системах контроля и световой блокировки.

Используемые в настоящее время поляризаторы представляют собой ориентированную одноосным растяжением полимерную пленку, окрашенную в массе органическими красителями или соединениями иода. В качестве полимера используют в основном поливинилловый спирт (ПВС) [1].

Поляризаторы на основе ПВС, окрашенного иодом, имеют высокие поляризационные характеристики и находят широкое применение в производстве жидкокристаллических индикаторов для экранов, часов, калькуляторов, персональных компьютеров и т.п.

В то же время высокая стоимость и низкая термостойкость поляризаторов на основе ПВС не позволяют применять их в производстве товаров массового потребления, в частности при изготовлении многослойных стекол и пленок для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры.

Аналогом заявляемого оптического поляризатора является оптический поляризатор, представляющий собой подложку с нанесенным на нее молекулярно ориентированным слоем дихроичного материала, способного к образованию нематической фазы [2].

Для получения поляризующей свет пленки дихроичный материал наносят в виде истинного раствора на непроницаемую поверхность подложки, которой предварительно придается анизотропия за счет механического натирания с помощью различных материалов (кожа, бумага, ткань и др.). В процессе последующего частичного испарения растворителя раствор дихроичного материала проходит через стадию нематического жидкокристаллического состояния, во время которого под влиянием анизотропии поверхности происходит ориентация молекул дихроичного материала. При испарении остаточного

растворителя в контролируемых условиях, предотвращающих разориентацию, на поверхности подложки образуется молекулярно-ориентированная поляризующая пленка, состоящая из параллельно расположенных и ориентированных в одном направлении молекул дихроичного вещества, в качестве которого были использованы дихроичные красители [2].

Аналогичного типа оптический поляризатор [3] представляет собой поляризующую пластину, которую изготавливают при нанесении раствора некоторых азо-красителей на предварительно натертую поверхность подложки с последующей сушкой.

Оптические поляризаторы [2] или [3] имеют более высокую термостойкость по сравнению с поляризатором на основе поливинилового спирта, поскольку молекулярно ориентированная пленка красителя обладает высокой термостабильностью и может быть сформирована на таких стойких материалах как, например стекло.

К числу недостатков оптических поляризаторов [2] или [3] следует отнести прежде всего недостаточную поляризующую способность и невысокий контраст, а также необходимость предварительной ориентации подложки за счет многократного натирания, реализация которого в промышленном масштабе представляет значительные сложности.

Наиболее близким по технической сущности является оптический поляризатор, представляющий собой подложку с нанесенной на нее тонкой пленкой молекулярно упорядоченного слоя красителей, представляющих собой сульфокислоты или их неорганические соли азо- и полициклических соединений или их смеси общей формулы (I): **{Хромоген} (SO₃M)_n**, где:

- Хромоген - хромофорная система красителя;

- M - H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺;

которые способны к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы, что позволяет получать на их основе стабильные лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) и композиции на их основе [4].

Для изготовления известного оптического поляризатора [4] на поверхность подложки наносят ЛЖК красителя при одновременным механическим ориентированием с последующим испарением растворителя. При этом на поверхности подложки образуется тонкая пленка молекулярно упорядоченного слоя красителя - поляризующее покрытие (ПП), способное поляризовать свет.

Оптический поляризатор [4] обладает наряду с высокой термо- и светостойкостью более высокой поляризационной эффективностью по сравнению с оптическими поляризаторами [2] или [3], поскольку способ ориентации, основанный на механическом упорядочении

ЛЖК является более эффективным способом для создания молекулярной упорядоченности красителя, находящегося в нематическом жидкокристаллическом состоянии, по сравнению с влиянием поверхностной анизотропии.

К числу недостатков поляризатора [4] следует отнести относительно высокую электропроводность, которая обусловлена наличием подвижных неорганических катионов или протона. В связи с этим при использовании указанных поляризаторов [4] в качестве внутренних для изготовления жидкокристаллических индикаторов (ЖКИ) возникает необходимость применения дополнительных защитных слоев поверх внутренних поляризаторов, поскольку в противном случае наблюдается многократное увеличение энергопотребления, что в свою очередь снижает срок службы ЖКИ.

Кроме того, оптический поляризатор [4] обладает наряду с относительно невысокой поляризующей эффективностью довольно низкой ориентирующей способностью ЖК и поэтому для изготовления более эффективных ЖКИ необходимо использование дополнительных слоев для ориентации ЖК.

Недостатком поляризатора [4] является также неоднородность свойств поляризатора по площади, обусловленная тем, что используемые для изготовления поляризатора ЛЖК красители, содержащие в качестве основной компоненты воду, обладают недостаточной смачиваемостью поверхности и ярко выраженными вязко - упругими реологическими свойствами, которые существенно затрудняют получение однородных и, в особенности, тонких, менее 0.1 мкм поляризующих покрытий;

Необходимо также отметить, что для изготовления известного оптического поляризатора [4] могут быть использованы только красители, особенностью хромофорной системы которых является способность к образованию стабильной литропной жидкокристаллической фазы.

Задачей настоящего изобретения является создание высокоэффективного бездефектного оптического поляризатора на основе однородных поляризующих покрытий (ПП), обладающих наряду с низкой электропроводностью (менее $10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и регулируемой способностью к ориентации ЖК.

Поставленная задача решается благодаря использованию при изготовлении оптического поляризатора в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия ультратонкого анизотропно поглощающего двулучепреломляющего слоя, сформированного из ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним молекул поверхностно-активных ионов или их смесей.

Упомянутые ассоциаты представляют собой по сути поверхностно-активные вещества (ПАВ), в которых в зависимости от количества ионогенных групп, от мольного соотношения и вида поверхностно-активного иона молекула дихроичного красителя может выступать как в роли гидрофильной (полярной) составляющей, так выполнять функцию гидрофобной части ПАВ.

Например, при наличии двух ионогенных групп в молекуле дихроичного красителя при конденсации его с одним молем поверхностно-активного иона образуется поверхностно-активный ассоциат, в котором гидрофильная часть непосредственно связана с молекулой красителя. При конденсации дихроичного красителя с одной ионогенной группой с одним молем амфотерного ПАВ будет получен ассоциат, в котором молекула красителя будет находиться в гидрофобной части. Ниже будут приведены различные комбинации разных типов красителей с различными типами поверхностно-активных ионов и веществ. В результате такой конденсации образуются ассоциаты, обладающие свойствами ПАВ, отличительной способностью которых является склонность к агрегации с образованием мицелл (агрегатов), в том числе анизометрической формы. Молекулы дихроичного красителя могут быть расположены при этом как на периферии, так и внутри агрегатов или мицелл, что имеет большое значение для ориентации ЖК в ЖКИ.

По достижении определенной концентрации раствор указанных агрегатов способен к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы, при нанесении которой на поверхность подложки при одновременном ориентирующем воздействии может быть сформирован анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, в котором плоскости хромофорных систем молекул дихроичного красителя и лежащие в них дипольные моменты оптического перехода однородно ориентированы относительно направления, которое может задаваться либо поверхностной анизотропией, либо направлением механической ориентации, либо воздействием магнитных или электромагнитных полей.

В качестве красителя заявляемый оптический поляризатор может содержать красители, выбранные из класса: азокрасителей, антрахиноновых, полициклических (кубовых), индигоидных, полиметиновых, арилкарбониевых и др., относящиеся в свою очередь к разряду прямых, активных, кислотных, металлокомплексных, катионных (основных) и т.п.

По крайней мере один дихроичный краситель является может быть выбран из числа красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы.

Оптический поляризатор согласно изобретению может содержать по крайней мере одно поляризующее покрытие, представляющее собой анизотропно поглощающий

двулучепреломляющий слой ассоциатов дихроичных анионных красителей или их смесей с поверхностно-активными катионами и/или амфотерными поверхностно-активными веществами или их смесями общей формулы (II):

$(M^+O^+X')_m [M^+O^+X'-(CH_2)_p-Z]_g \{ \text{Хромоген} \} [-Z-(CH_2)_p-XO^+PAV]_f (XO^+PAV)_n$, где:

- Хромоген - хромофорная система красителя;

- $Z = SO_2NH, SO_2, CONH, CO, O, S, NH, CH_2$;

- $p = 1 - 10$;

- $f = 0-4$; $g = 0-9$;

- $n = 0-4$, $m = 0-9$,

- $n + f = 1-4$; $m + g = 0-9$;

- $X, X' = CO, SO_2, OSO_2, PO(O^+M^+)$;

- $M = H$; неорганический катион типа $NH_4, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co$ и т.п.;

органический катион типа $RNH_3, RR'NH_2, RR'R''NH, RR'R''R^+N, RR'R''R^+P$ где $R, R', R'', R^+ =$

алкил или замещенный алкил, типа $CH_3, ClC_2H_4, HOC_2H_4, C_2H_5 - C_{10}H_{21}, C_6H_5CH_2$,

замещенный фенил или гетероарил, $YH-(CH_2-CH_2Y)_k-CH_2CH_2-$, $Y = O$ или NH , $k=0-10$;

гетероароматический катион типа N-алкилпиридиния, N-алкилхинолиния, N-

алкилимидазолиния, N-алкилтиазолиния и т.п.; K^+PAV^+ ;

- $PAV = KPAV^+, K^+PAV^+, АмПАВ$, где:

$KPAV^+$ и K^+PAV^+ - поверхностно-активные катионы,

АмПАВ - амфотерное поверхностно-активное вещество;

По крайней мере один дихроичный анионный краситель при этом может быть выбран из ряда:

- красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической

фазы, например сульфокислот производных индантрона, сульфокислот производных

симметричных дифенилдиимидов и дибензимидазолов нафталин-1,4,5,8-, перилена и

антантрон-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот, прямой желтый светопрозрачный О [4] и т.п.;

- прямых красителей, например, бензопурпурин 4Б (С.И. 448), С.И. прямой оранжевый 26, С.И.

прямой красный 48 или 51, С.И. прямой фиолетовый 88, С.И. прямой синий 19 и др.;

- активных красителей (триазиновые, винилсульфоновые или Проционы Т), например, С.И.

активный красный 1, С.И. активный желтый 1, С.И. активный синий 4 и др.;

- кислотных красителей, например, различные производные бромаминовой кислоты,

кислотный ярко-красный антрахиноновый Н8С, ярко-синий антрахиноновый, кислотный

зеленый антрахиноновый Н2С, кислотный зеленый антрахиноновый Н4Ж, С.И. кислотный

красный 138, С.І. кислотный желтый 135, С.І. кислотный красный 87, С.І. кислотный черный 1 и др;

- из ряда сульфокислот полициклических красителей, например, несимметричных фенилимидов и бензимидазолов нафталин-1,4,5,8-, перилен- и антантрон-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот, дисульфокислоты производных индиго, тиюиндиго или хинакридона [5] и другие сульфокислоты на основе кубовых красителей и пигментов;
- люминесцентных красителей.

Оптический поляризатор согласно изобретению может содержать по крайней мере одно поляризующее покрытие, представляющее собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой ассоциатов дихроичных катионных красителей или их смесей с поверхностно-активными анионами и/или амфотерными поверхностно-активными веществами или их смесями общей формулы (III):

$(M^+O^-X^-)_m [M^+O^-X'-(CH_2)_p-Z]_g \{Хромоген^+\} PAV$ где:

- $Z = SO_2NH, SO_2, CONH, CO, O, S, NH, CH_2$;

- $p = 1 - 10$;

- $g = 0 - 1$;

- $m = 0 - 1$;

- $m + g = 1$;

- $X = CO, SO_2, OSO_2, PO(O^-M^+)$;

$M = H$; неорганический катион типа $NH_4, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co$ и т.п.;

органический катион типа $RNH_3, RR'NH_2, RR'R''NH, RR'R''R^*N, RR'R''R^*P$ где $R, R', R'', R^* =$

алкил или замещенный алкил, типа $CH_3, ClC_2H_4, HOC_2H_4, C_2H_5 - C_{10}H_{21}, C_6H_5CH_2$,

замещенный фенил или гетероарил, $YH-(CH_2-CH_2Y)_k-CH_2CH_2$, $Y = O$ или NH , $k=0-10$;

гетероароматический катион типа N-алкилпиридиния, N-алкилхинолиния, N-

алкилимидазолиния, N-алкилтиазолиния и т.п.; $KPAV^+$ (поверхностно активный катион);

- $PAV = AПAB^-, АмПAB$, где: $AПAB^-$ - поверхностно-активный анион, $АмПAB$ - амфотерное поверхностно-активное вещество;

Оптический поляризатор согласно изобретению может содержать по крайней мере одно поляризующее покрытие, представляющее собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой ассоциатов дихроичных катионных красителей или их смесей с поверхностно-активными анионами или их смесями общей формулы (IV):

$\{Хромоген\} [-Z-(CH_2)_p - X^+RR'R''] PAV]_n$, где:

- Хромоген - хромофорная система красителя;

- $Z = \text{SO}_2\text{NH}, \text{SO}_2, \text{CONH}, \text{CO}, \text{O}, \text{S}, \text{NH}, \text{CH}_2$;
- $p = 1-10$;
- $X = \text{N}, \text{P}$;
- $R, R', R'' =$ алкил или замещенный алкил, типа $\text{CH}_3, \text{ClC}_2\text{H}_4, \text{HOC}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$;
- $\text{PAV} = \text{АПAB}^-, \text{АмПАВ}$, где: АПAB^- - поверхностно активный анион, АмПАВ - амфотерное поверхностно-активное вещество;
- $n = 1-4$.

При этом по крайней мере один дихроичный катионный краситель может быть выбран из ряда:

- люминесцентных красителей;
- полиметиновых (шаниновых, гемецианиновых и т.п.) красителей;
- арилкабониевых красителей;
- гетероциклических производных ди- и триарилфенилметанов (тиопираниновых, пирониновых, акридиновых, оксазиновых, тиазиновых, ксантеновых, азиновых и т.п. красителей).

Для обеспечения необходимых физико-механических, адгезионных, выравнивающих и др. свойств, по крайней мере одно поляризующее покрытие оптического поляризатора дополнительно содержит модификатор, в качестве которого могут быть гидрофильные и/или гидрофобные полимеры различного типа, включая жидкокристаллические, кремнийорганические; пластификаторы и лаки, включая кремнийорганические, а также неионогенные поверхностно-активные вещества. Введение модификатора, которое может быть осуществлено как на стадии образования ЛЖК фазы, так и за счет обработки уже полученного ПП, позволяет также уменьшить рассеяние света, которое возможно из-за наличия микродефектов в поляризующем покрытии.

Особенностью ассоциатов на основе дихроичных красителей с поверхностно-активными ионами является способность увеличивать за счет явления солюбилизации растворимость в воде и водно-органических средах нерастворимых в воде красителей, что позволяет получать оптический поляризатор, в котором по крайней мере одно поляризующее покрытие дополнительно содержит солюбизированный дихроичный краситель. В зависимости от структуры дипольный момент оптического перехода солюбизированного красителя может либо совпадать с дипольным моментом оптического перехода ассоциированного красителя, либо находиться под определенным углом к нему. Это зависит как от структуры поверхностно-активного иона, так и от мольного соотношения краситель:ПАВ в ассоциате.

Таким образом, заявляемый оптический поляризатор представляет собой подложку с нанесенным на нее по крайней мере одним поляризующим покрытием (ПП), сформированный из ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моле поверхностно-активных ионов или их смесей, которые могут обеспечивать поляризацию не только в видимой части спектра, но и в УФ области, а также ближней ИК области. В случае использования дихроичных красителей, с поглощением только в УФ области, ПП могут быть использованы в качестве фазозадерживающих слоев.

ПП представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, в котором плоскости хромофорных систем молекул дихроичного красителя и лежащие в них дипольные моменты оптического перехода однородно ориентированы относительно направления, которое задается либо поверхностной анизотропией, либо направлением механической ориентации, либо под воздействием электростатических, магнитных или электромагнитных полей.

Существенным отличием настоящего изобретения является то, что оптический поляризатор содержит в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моле поверхностно-активных ионов или их смесей.

В результате конденсации красителей с ПАВ образуются ассоциаты, обладающие свойствами ПАВ, отличительной способностью которых является склонность к агрегации с образованием мицелл (агрегатов), в том числе анизометрической формы. Молекулы дихроичного красителя могут быть расположены при этом как на периферии, так и внутри агрегатов или мицелл.

В случае внутреннего расположения молекул красителя на поверхности анизотропно поглощающего двулучепреломляющего слоя будут находиться углеводородные радикалы ПАВ, которые являются хорошим ориентантом для жидкого кристалла. Варьированием структуры радикала можно менять ориентирующую способность ПП, что имеет большое значение при изготовлении ЖКИ различных типов.

Наличие малоподвижных органических ионов в поляризующих покрытиях заявляемого оптического поляризатора приводит к низкой электропроводности, что в свою очередь снижает энергопотребление и тем самым увеличивает срок службы жидкокристаллических устройств.

Поверхностно-активные свойства обеспечивает также хорошую смачиваемость и адгезию ЛЖК композиций, при нанесении которых на поверхности подложки после высыхания получают бездефектные однородные ПП, разнотолщинность которых не превышает 5%.

В отличие от известного поляризатора [4] применение ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моле поверхностно-активных ионов или их смесей позволяет регулировать гидрофобно-гидрофильный баланс с молекуле дихроичного красителя, что имеет большое значение для образования лиотропной жидкокристаллической (ЛЖК) фазы. Так, создание определенного гидрофобно-гидрофильного баланса является одним из условий образования из таких молекул красителя надмолекулярных агрегатов, при достижении определенной концентрации которых раствор переходит в упорядоченное жидкокристаллическое состояние.

Помимо воздействия на гидрофильно-гидрофобный баланс природа поверхностно-активного вещества оказывает сильное влияние на растворимость ассоциатов в различных растворителях, что в свою очередь безусловно влияет и на размер агрегатов, и на процесс образования ЛЖК фазы.

Таким образом, варьирование двух факторов - гидрофильно-гидрофобного баланса и растворимости ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моле поверхностно-активных ионов или их смесей позволяет регулировать как процесс образования, так и тип ЛЖК фазы. От этого в свою очередь зависит и степень молекулярной упорядоченности и, следовательно поляризационные параметры ПП, образующегося после нанесения ЛЖК композиции на поверхность подложки с последующим удалением растворителя.

Принцип действия предлагаемого оптического поляризатора основан на том, что неполяризованный свет при прохождении через ПП частично поглощается хромофорной системой красителя. При этом через ПП проходит только та часть световых волн, в которых направление колебаний электрической составляющей электромагнитного поля перпендикулярна дипольному моменту оптического перехода (рис.1).

Использование в качестве поляризующего покрытия анизотропно поглощающего двулучепреломляющего слоя ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моле поверхностно-активных ионов или их смесей позволяет получать оптический поляризатор:

- в котором по крайней мере одно поляризующее покрытие состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации;
- который является многослойным и содержит по крайней мере два нанесенных друг на друга поляризующих покрытий, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации, при этом цвет и направление вектора поляризации разных слоев могут не совпадать;
- который между поляризующими покрытиями дополнительно содержит слои из прозрачных бесцветных или окрашенных материалов;
- который между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит ориентирующий слой, который может быть сформирован как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров;
- который между подложкой и по крайней мере одним поляризующим покрытием дополнительно содержит диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.
- который в качестве подложки содержит двулучепреломляющую пластину или пленку, а поляризующее покрытие сформировано под углом 45° к основной оптической оси подложки.

Используемые для формирования поляризующих покрытий ассоциаты обладают высокой растворимостью не только в воде и водно-органических растворителях, но и в органических растворителях, что имеет большое значение при нанесении очень тонких анизотропно поглощающих двулучепреломляющих слоев.

Применение ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моном поверхностно-активных ионов или их смесей для формирования поляризующего покрытия при изготовлении заявляемого оптического поляризатора позволяют использовать также как и для известного поляризатора [4] типовое оборудование для нанесения различных покрытий, например установки лакокрасочной промышленности, а также полиграфическое оборудование различных типов, включая установки для флексопечати.

С помощью ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моном поверхностно-активных ионов или их смесей могут быть изготовлены оптические поляризаторы, представляющие собой подложку с нанесенным на нее ПП, состоящее из нескольких фрагментов произвольной формы, которые

могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации. То есть направление поляризации может меняться произвольным образом на поверхности подложки, что позволяет получать таким образом поляризационные рисунки с различным направлением поляризации каждого фрагмента.

Для изготовления таких оптических поляризаторов может быть использован следующий метод: с помощью печати (флексо-, трафаретной, высокой или глубокой) на ПП с однородным направлением вектора поляризации наносят рисунок в виде слоя водонерастворимого лака необходимой формы. После отверждения лака незащищенный слой ПП смывают подходящим растворителем (вода или смесь воды с органическим растворителем). Затем на подложку вновь наносят ПП, которое может отличаться цветом и направлением вектора поляризации от закрепленного лакового слоя ПП. После этого вновь наносят слой лака требуемой формы, который при этом оставляет незащищенным предыдущий рисунок. После отверждения с последующей промывкой растворителем получают поляризационный рисунок, в котором участки отличаются и цветом, и направлением вектора поляризации.

С помощью различных способов многовалковой печати могут быть многоцветные поляризационные рисунки по методу "roll-to-roll".

Использование вместо лака различных клеев позволяет изготавливать оптический поляризатор в виде самоклеющихся поляризационных пленок, а также при нанесении слоя клея на ПП в виде рисунка с последующим переносом получать оптический поляризатор на любой поверхности, что может быть использовано как при производстве ЖК индикаторов с внешним расположением поляризаторов, так при различных видах защиты товарных знаков или для получения всевозможных цветовых эффектов, например, в рекламе. При изготовлении оптического поляризатора по клеевой технологии возможен и метод обратного переноса: нанесение слоя клея необходимой формы на требуемую поверхность, наложении пленки с нанесенным на нее ПП на клей и отрыв. С поверхности пленки на требуемую поверхность будет удаляться слой ПП, соответствующий только форме клеевого слоя.

Применение ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моном поверхностно-активных ионов или их смесей.

позволяет также реализовать технологию послойного нанесения ПП. При этом могут быть получены оптические поляризаторы, состоящие из нескольких нанесенных друг на друга ПП, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации.

Последующее ПП того же красителя или другого может быть нанесено непосредственно на предыдущее ПП или на промежуточный слой из прозрачного материала, который может быть либо бесцветным либо окрашенным. При этом направление вектора поляризации следующего ПП может меняться произвольным образом относительно направления осей поляризации предыдущего ПП. При этом ПП может быть выполнено также из других материалов, в частности по технологии [2], [3] или [4].

Таким образом могут быть получены оптический поляризатор, который между ПП может дополнительно содержать слои из прозрачных бесцветных или окрашенных материалов.

При вращении плоскости поляризованного света в оптическом поляризаторе может происходить просветление одних участков и окрашивание других (в случае монохромных оптических поляризаторов, в которых разные участки одного цвета имеют различное направление вектора поляризации). В случае использования разных красителей при вращении плоскости поляризованного света будет происходить либо исчезновение окрашенного в разные цвета рисунка (в случае, когда участки разного цвета имеют одинаковое направление вектора поляризации), либо последовательное исчезновение участков разного цвета, отличающихся направлением вектора поляризации. В случае многослойных ПП и особенно с применением промежуточных прозрачных окрашенных материалов количество вариантов возрастает.

Перечисленные примеры оптических поляризаторов представляет интерес при создании специальных цветовых эффектов (реклама, шоу-бизнес), для защиты товарных знаков и ценных видов бумаг и т.д.

Для формирования ПП с помощью концентрированных растворов ассоциатов могут быть использованы также методы, применяющиеся для получения полимерных пленок, например, плоскощелевой экструзии, полив и др.

При формировании ПП в качестве дополнительного ориентирующего воздействия могут быть использованы магнитные, электромагнитные и электростатические поля, которые могут применяться в случаях, когда время нанесения не ограничено или для изготовления ДПС используются разбавленные растворы органических солей дихроичных анионных красителей по методу [2].

Выбор способа нанесения определяется также и типом подложки, в качестве которой может быть твердая плоская, сферическая или цилиндрическая, прозрачная или отражающая поверхность органического или неорганического стекла, силикатного стекла с напыленным полупроводниковым слоем, пластины кремния с напыленным слоем алюминия.

На поверхности подложки перед нанесением ПП может быть сформирован ориентирующий слой по технологии, используемой для нанесения ориентирующих слоев при изготовлении жидкокристаллических ячеек [6].

Таким образом может быть изготовлен оптический поляризатор, который между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит ориентирующий слой, сформированный как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров.

Поверхность подложки при формировании ПП дополнительно может быть также модифицирована с помощью различных подслоев, в том числе и оптически активных, например диффузно отражающих, двулучепреломляющих или фазозадерживающих покрытий. Таким образом получают оптический поляризатор, отличающийся тем, что между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержат диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.

При использовании в качестве подложки четвертьволновой двулучепреломляющей пластины или пленки, например из поливинилового спирта или полиэтилентерефталата, и нанесении ПП под углом 45° к основной оптической оси подложки может быть изготовлен циркулярный поляризатор (рис.2, а и b - направление обычного и необычного лучей соответственно, п - направление вектора поляризации ПП).

При формировании ПП с помощью ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моле поверхностно-активных ионов или их смесей на полимерных пленках (полиэтилентерефталат, поликарбонат, триацетилцеллюлоза, другие прозрачные пленочные материалы) могут быть получены оптические поляризаторы в виде гибких поляризующих пленок, в том числе самоклеющихся.

При изготовлении заявляемого оптического поляризатора на основе ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моле поверхностно-активных ионов или их смесей могут быть также использованы различные клеи, в том числе поливинилбутираль, для получения разного рода ламинированных структур, например триплексных стекол или многослойных пленок, что представляет интерес для автомобильной промышленности и архитектуры.

Для изготовления заявляемого оптического поляризатора могут быть использованы водные, водно-органические и органические растворы дихроичных анионных красителей, которые могут быть приготовлены либо постепенным увеличением концентрации разбавленных растворов ассоциатов красителя (например, с помощью испарения или мембранной ультрафильтрации), либо путем растворения сухого ассоциата красителя в

соответствующем растворителе (вода, смесь воды со спиртами, биполярными апротонными растворителями типа ДМФА или ДМСО, целлозольвами, этилацетатом и другими смешивающимися с водой растворителями) до необходимой концентрации.

В зависимости от способа формирования ПП используют растворы красителей с концентрацией 1-30%.

При использовании способа [2] на предварительно натертую в требуемом направлении поверхность подложки целесообразно наносить более разбавленные растворы, тогда как при формировании ПП без предварительного натирания подложки с помощью механического ориентирования по методу [4] используют более концентрированные растворы красителей, в том числе образующие стабильную лиотропную жидкокристаллическую фазу.

Также как и в случае неорганических солей [4] механическое упорядочение стабильных ЛЖК композиций на основе ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моном поверхностно-активных ионов или их смесей может быть осуществлено под действием сил, вызывающих деформацию натяжения на мениске, образующемся при расклинивающем отрыве одной поверхности от другой, между которыми распределен слой ЛЖК, или при наложении сдвигового усилия что может быть осуществлено одновременно с нанесением ЛЖК на поверхность подложки.

Ориентирование ЛЖК на поверхности подложки под действием сдвигового усилия может осуществляться при нанесении ЛЖК с помощью фильеры или ракеля, последний может быть ножевого или цилиндрического типа.

Растворы ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моном поверхностно-активных ионов или их смесей дополнительно могут содержать помимо смешивающихся с водой органических растворителей неионогенные поверхностно-активные вещества, связующие и пленкообразующие реагенты, в качестве которых могут быть использованы поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиакриловая кислота и ее эфиры, полиакриламид, полиэтиленоксид и полиэтиленгликоли, полипропиленгликоль и их сополимеры, этиловый и окипропиловый эфиры целлюлозы, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и т.п.

Кроме того, для повышения устойчивости растворы ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моном поверхностно-активных ионов или их смесей могут содержать гидротропные добавки из ряда амидов, например диметилформамид, алкиламиды фосфорной кислоты, мочевины и ее

N-замещенные производные, N-алкилпирролидон, дициандиамид, а также их смеси и смеси амидов с гликолями.

В то же время, высокая растворимость в водно-органических смесях с высоким содержанием органического растворителя или органических растворителях, а также наличие в структуре ассоциатов поверхностно-активного иона позволяет зачастую исключить применение ПАВ, поскольку композиции для формирования ГП обладают высокой смачиваемостью гидрофобных поверхностей. Кроме того высокая растворимость красителей позволяет использовать для формирования ГП более концентрированные растворы, что позволяет изготавливать оптически плотные ДПС с высокой поляризационной эффективностью.

Для получения ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним молекул поверхностно-активных ионов или их смесей могут быть использованы несколько методов.

Один из способов заключается в нейтрализации разбавленных растворов соответствующих кислотных форм дихроичных анионных красителей с помощью алифатических или гетероциклических аминов или гидроокисей тетразамещенных катионов аммония, содержащих в качестве одного из заместителей углеводородный радикал с 8-18 углеродных атомов. Используемые кислоты красителей предварительно очищают от минеральных солей, например промывают с помощью соляной кислоты с последующей сушкой при 100°C.

Другой метод получения заключается в нагревании растворов аммонийных солей дихроичных анионных красителей с соответствующими поверхностно-активными основаниями при температуре выше 60°C, при которой выделяющийся аммиак улетает и образуется соответствующий ассоциат. Могут быть также использованы обычные реакции обмена катионов с использованием ионнообменных смол или мембранной технологии.

Третий более универсальный способ, пригодный для получения ассоциатов любых дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним молекул поверхностно-активных ионов или их смесей, заключается в обмене разных ионов на поверхностно-активные ионы. Обмен может быть осуществлен с использованием методов мембранной технологии, которые позволяют также осуществлять одновременно и очистку растворов ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним молекул поверхностно-активных ионов или их смесей от посторонних неорганических и органических примесей. Введение в раствор в процессе

мембранной очистки различного типа комплексонов, например трилона Б или «краун-эфиров», позволяет избавиться от многовалентных катионов (Ca, Cu, Al и др.), которые также могут причиной образования микрочастиц и осадка.

Как видно из приведенной таблицы заявляемые оптические поляризаторы на основе ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним молекул поверхностно-активных ионов или их смесей имеют низкую электропроводность по сравнению с известными.

Таблица

Характеристики оптических поляризаторов

№	Краситель	Формула	Электропроводность $\times 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
1.	Прямой желтый светопрочный О	(II), PAV - додециламмоний; $X, X' = \text{SO}_2$; $n=1$; $M = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$; $m=6$	0.1
		(I)*, $m=7$; $M=\text{NH}_4$	15.0
2.	Дисульфокислота индиго (синий)	(II), PAV-децилтриметиламмоний катион; $X, X' = \text{SO}_2$; $n=1$; $M = \text{Na}$; $m=1$;	0.5
		(I)*, $M=\text{NH}_4$, $m=2$	10.0
3.	Трисульфокислота тиоиндиго (малиновый)	(II), PAV-децилпиридиний катион; $X, X' = \text{SO}_2$; $n=1$; $M = \text{N-метилпиридиний}$; $m=2$	0.05
		(I)*, $M=\text{NH}_4$, $m=2$ - ПП получить не удастся.	-
4.	С.І. прямой оранжевый 138	(II), PAV-октилтриметиламмоний катион; $X, X' = \text{SO}_2$; $n=1$; $M = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$; $m=1$;	0.04
		(I)*, $M=\text{NH}_4$, $m=2$, $n=0$	13.0
5.	С.І. активный желтый 1	(II), PAV-додециламмоний катион; $X, X' = \text{SO}_2$; $n=1$; $M = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$; $m=1$	0.05
		(I)*, $M=\text{NH}_4$, $m=2$; $n=0$	15.0
6.	С.І. кислотный желтый 135	(II), PAV-додецилдиметиламино- уксусная кислоты триэтаноламинная соль; $Z=\text{O}$; $p=2$; $X=\text{OSO}_2$; $n=1$; $m=0$	0.5
		(I)*, $M=\text{NH}_4$, $m=1$, $n=0$	20.0
7.	С.І. прямой желтый 73	(II), PAV-додецилимидазолиний катион; $X=\text{SO}_2$, $n=2$; $X'=\text{CO}$, $M =$ Ba , $m=2$;	0.5
		(I)*, $M=\text{NH}_4$, $m=4$, $n=0$	20.0
8.	С.І. активный ярко- фиолетовый IT	(II), PAV-цетилтриметиламмоний катион; $Z=\text{NH}$, $p=1$, $X=\text{SO}_2$, $f=1$, $n=0$; $X'=\text{SO}_2$, $M = \text{Cs}$, $g=1$; $m=0$.	0.3
		(I)*, $M=\text{NH}_4$, $m=2$, $n=0$	25.0

№	Краситель	Формула	Электропроводность $\times 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
9.	С.1. 63320 Кислотный ярко-синий	(II), PAV-додецилимидазолиний катион; $Z=\text{SO}_2$, $p=2$, $X=\text{OSO}_2$, $f=1$, $n=0$; $X'=\text{SO}_2$, $M=\text{Na}$, $m=2$; $g=0$.	0.7
		(I)*, $M=\text{NH}_4$, $m=3$, $n=0$	20.0
10.	С.1. 50315 Кислотный темно-голубой	(III), PAV- октилсульфат; $g=0$, $m=2$; $X=\text{SO}_2$, $M=\text{NH}_4$;	1.0
11.	С.1. 44025 Кислотный зеленый Ж	(III), PAV- додецилсульфонат; $g=0$, $m=2$; $X=\text{SO}_2$, $M=\text{NH}_4$;	0.5
12.	С.1. Основной синий 41	(IV), PAV - 2-гидрокси-3- (додецилтриметиламмоний)- пропансульфат, триэтаноламинная соль; $n=1$	0.5
13.	С.1. Основной синий 4	(IV), PAV - 2-(диметилоктилами- допропиламмоний)этансульфат, N-метилпиридиний; $n=1$	0.2
14.	Метиленовый голубой	(IV), PAV - диметилдодецил- аммонийуксусной кислоты триэтаноламинная соль; $n=1$	0.5
15.	С.1. Основной 22	(IV), PAV - октилдиметил- аммонийэтансульфат, аммонийная соль; $n=1$	1.0

* Прототип

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Оптический поляризатор, включающий подложку и нанесенное на нее одно или несколько поляризующих покрытий, отличающееся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним молекул поверхностно-активных ионов или их смесей.

2. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный краситель выбран из ряда красителей, способных к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы.

3. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из ассоциатов дихроичных анионных красителей или их смесей с поверхностно-активными катионами и/или амфотерными поверхностно-активными веществами или их смесями общей формулы:

$(M^+O^X-)_m [M^+O^X-(CH_2)_p-Z]_g \{ \text{Хромоген} \} [-Z-(CH_2)_p-XO^+PAV]_f (XO^+PAV)_n$, где:

- Хромоген - хромофорная система красителя;

- $Z = SO_2NH, SO_2, CONH, CO, O, S, NH, CH_2$;

- $p = 1 - 10$;

- $f = 0-4$; $g = 0-9$;

- $n = 0-4$, $m = 0-9$,

- $n + f = 1-4$; $m + g = 0-9$;

- $X, X' = CO, SO_2, OSO_2, PO(O^+M^+)$;

- $M = H$; неорганический катион типа $NH_4, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co$ и т.п.;

органический катион типа $RNH_3^+, RR'NH_2^+, RR'R''NH^+, RR'R''R^+N, RR'R''R^+P$ где $R, R', R'', R^+ =$

алкил или замещенный алкил, типа $CH_3, ClC_2H_4, HOC_2H_4, C_2H_5 - C_{10}H_{21}, C_6H_5CH_2$,

замещенный фенил или гетероарил, $YH-(CH_2-CH_2Y)_k-CH_2CH_2-$, $Y = O$ или NH , $k=0-10$;

гетероароматический катион типа N-алкилпиридиния, N-алкилхинолиния, N-

алкилимидазолиния, N-алкилтиазолиния и т.п.; K^+PAV^+ ;

- $PAV = KPAV^+, K^+PAV^+, АмПАВ$, где:

$KPAV^+$ и K^+PAV^+ - поверхностно-активные катионы,

АмПАВ - амфотерное поверхностно-активное вещество;

4. Оптический поляризатор согласно п.3, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из ряда красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы.

5. Оптический поляризатор согласно п.3, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из класса прямых красителей.

6. Оптический поляризатор согласно п.3, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из класса активных красителей.

7. Оптический поляризатор согласно п.3, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из класса кислотных красителей.

8. Оптический поляризатор согласно п.3, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из ряда сульфокислот полициклических красителей.

9. Оптический поляризатор согласно п.3, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель является люминесцентным.

10. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из ассоциатов дихроичных катионных красителей или их смесей с поверхностно-активными анионами и/или амфотерными поверхностно-активными веществами или их смесями общей формулы:

$(M^+O^-X^-)_m [M^+O^-X^-(CH_2)_p-Z]_g \{Хромоген^+\} PAV$ где:

- $Z = SO_2NH, SO_2, CONH, CO, O, S, NH, CH_2$;

- $p = 1 - 10$;

- $g = 0 - 1$;

- $m = 0 - 1$;

- $m + g = 1$

- $X = CO, SO_2, OSO_2, PO(O^-M^+)$;

$M = H$; неорганический катион типа $NH_4, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co$ и т.п.;

органический катион типа $RNH_3, RR'NH_2, RR'R''NH, RR'R''R^*N, RR'R''R^*P$ где $R, R', R'', R^* =$ алкил или замещенный алкил, типа $CH_3, ClC_2H_4, HOC_2H_4, C_2H_5 - C_{10}H_{21}, C_6H_5CH_2$,

замещенный фенил или гетероарил, $YH-(CH_2-CH_2Y)_k-CH_2CH_2$, $Y = O$ или NH , $k=0-10$;

гетероароматический катион типа N-алкилпиридиния, N-алкилхинолиния, N-

алкилимидазолиния, N-алкилтиазолиния и т.п.; $KPAV^+$ (поверхностно активный катион);

- PAV = АПАВ⁻, АмПАВ, где: АПАВ⁻ - поверхностно-активный анион, АмПАВ - амфотерное поверхностно-активное вещество;

11. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из ассоциатов дихроичных катионных красителей или их смесей с поверхностно-активными анионами или их смесями общей формулы:

{Хромоген} [-Z-(CH₂)_p-X⁺RR'R'' PAV]_n, где:

- Хромоген - хромофорная система красителя

- Z = SO₂NH, SO₂, CONH, CO, O, S, NH, CH₂;

- p = 1-10;

- X = N, P;

- R, R', R'' = алкил или замещенный алкил, типа CH₃, ClC₂H₄, HOC₂H₄, C₂H₅, C₃H₇;

- PAV = АПАВ⁻, АмПАВ, где:

АПАВ⁻ - поверхностно активный анион,

АмПАВ - амфотерное поверхностно-активное вещество;

- n = 1-2.

12. Оптический поляризатор согласно п. 10 и п. 11, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный катионный краситель является люминесцентным.

13. Оптический поляризатор согласно п. 10 и п. 11, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный катионный краситель выбран из разряда полиметиновых (цианиновых, гемицианиновых и т.п.) красителей.

14. Оптический поляризатор согласно п. 10 и п. 11, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный катионный краситель выбран из разряда арилкабониевых красителей.

15. Оптический поляризатор согласно п. 10 и п. 11, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный катионный краситель выбран из разряда гетероциклических производных ди- и триарилфенилметанов (тиопираниновых, пирониновых, акридиновых, оксазиновых, тиазиновых, ксантеновых, азиновых и т.п.) красителей.

16. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие дополнительно содержит модификатор, в качестве которого могут быть гидрофильные и/или гидрофобные полимеры различного типа, включая жидкокристаллические, кремнийорганические; пластификаторы и лаки, включая кремнийорганические, а также неионогенные поверхностно-активные вещества.

17. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие дополнительно содержит солюбизированный краситель.
18. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации.
19. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что является многослойным и содержит по крайней мере два нанесенных друг на друга поляризующих покрытий, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации, при этом цвет и направление вектора поляризации разных слоев могут не совпадать.
20. Оптический поляризатор согласно п. 21, отличающийся тем, что между поляризующими покрытиями дополнительно содержит слои из прозрачных бесцветных или окрашенных материалов.
21. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит ориентирующий слой, который может быть сформирован как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров.
22. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что между подложкой и по крайней мере одним поляризующим покрытием дополнительно содержит диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.
23. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что в качестве подложки содержит двулучепреломляющую пластину или пленку, а поляризующее покрытие сформировано под углом 45° к основной оптической оси подложки.

Источники информации, принятые во внимание при составлении заявки:

1. Пат. США 5,007,942, кл. G 02 B 5/30, опубл. 1991
2. Пат. США 2,544,659; кл. 350-148, опубл. 11 марта 1951 г.
3. Пат. Японии 1-183602 (А), кл. G 02 B 5/30, G 02 B 1/08, опубл. 21 июля 1989 г.
4. Заявка PCT WO 94/28073, кл. C 09B 31/147, опубл. 8 декабря 1994 г. - прототип
5. Заявка на патент РФ 95117403, кл. G 02 B 5/30; БИ 26 (1997), с. 239.
6. J.Cognard. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1, 1982.

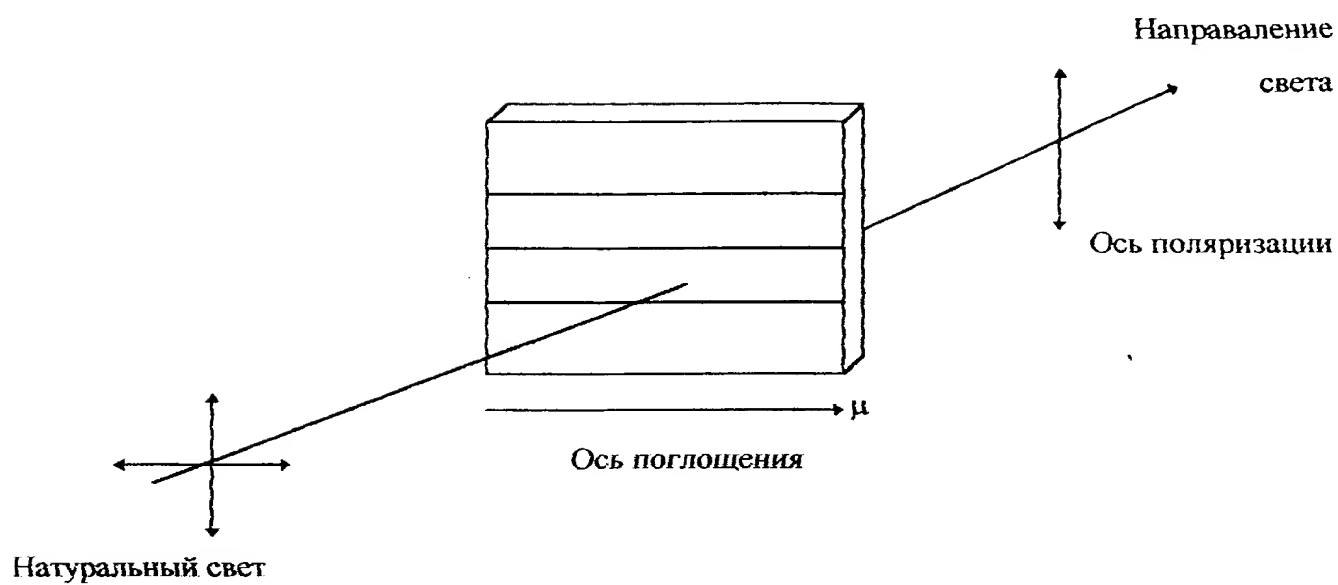


Рис. 1. Функция поляризатора света

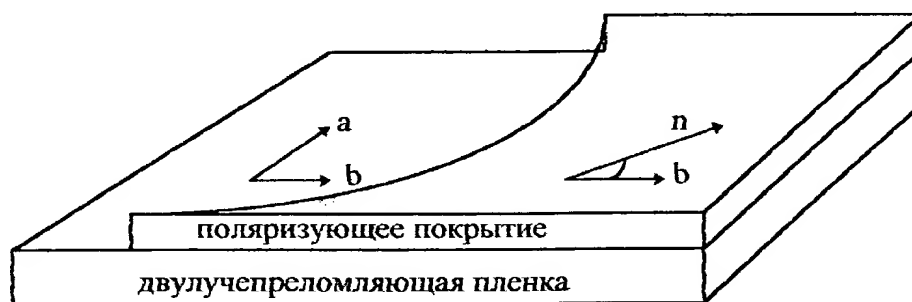


Рис. 2

РЕФЕРАТ

Оптический поляризатор

Изобретение относится к оптике, а именно, к оптическим поляризаторам, которые могут быть использованы в производстве поляризационных пленок и стекол, в том числе ламинированных для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры. Кроме того, заявляемые ДПС могут быть также использованы в производстве ЖК дисплеев и индикаторов.

Задачей настоящего изобретения является создание высокоэффективного бездефектного оптического поляризатора на основе однородных поляризующих покрытий (ПП), обладающих наряду с низкой электропроводностью (менее $10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Поставленная задача решается благодаря использованию при изготовлении оптического поляризатора в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия анизотропно поглощающего двулучепреломляющего слоя, сформированного из ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моле поверхностно-активных ионов или их смесей.

Заявляемый оптический поляризатор представляет собой подложку с нанесенным на нее по крайней мере одним поляризующим покрытием, сформированный из ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моле поверхностно-активных ионов или их смесей, которые могут обеспечивать поляризацию не только в видимой части спектра, но и в УФ области, а также ближней ИК области.

Поляризующее покрытие представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, в котором плоскости хромофорных систем молекул дихроичного красителя и лежащие в них дипольные моменты оптического перехода однородно ориентированы относительно направления, которое задается либо поверхностной анизотропией, либо направлением механической ориентации, либо под воздействием электростатических, магнитных или электромагнитных полей.

Существенным отличием настоящего изобретения является то, что оптический поляризатор содержит в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из ассоциатов дихроичных красителей, содержащих ионогенные группы, или их смесей с по крайней мере одним моле поверхностно-активных ионов или их смесей.

Наличие малоподвижных органических ионов в поляризующих покрытиях заявляемого оптического поляризатора обеспечивает низкую электропроводность, что в свою очередь снижает энергопотребление и тем самым увеличивает срок службы жидкокристаллических устройств..

Кроме того, поверхностно-активные свойства ассоциатов обеспечивают хорошую ориентирующую способность поляризующих покрытий, которая может регулироваться путем варьирования природы поверхностно-активного вещества.

В качестве красителя заявляемый оптический поляризатор может содержать красители, выбранные из класса: азокрасителей, антрахиноновых, полициклических (кубовых), индигоидных, полиметиновых, арилкарбониевых и др., относящиеся в свою очередь к разряду прямых, активных, кислотных, металлокомплексных, катионных (основных) и т.п.

2402 / PM 444 N16

RUSSIAN AGENCY FOR PATENTS AND TRADEMARKS
(ROSPATENT)
FEDERAL INSTITUTE FOR INDUSTRIAL PROPERTY

Reg. No. 20/14-496(5)

September 21, 1999

THIS IS TO CERTIFY

By Federal Institute for Industrial Property of Russian Agency for Patents and Trademarks that the materials appended hereto are the exact reproduction of the original specification, claims and drawings (if any) of Application No. 98103736 for patent on invention as filed on the 24th day of February, 1998.

Title of the invention: An optical polarizer

Applicant(s): MIROSHIN Alexandr Alexandrovich

Actual author(s): HAN Ir Gwon

VOROZHTSOV Gheorghiyl Nikolayevich

SHISHKINA Yelena Yur'yevna

MIROSHIN Alexandr Alexandrovich

KARPOV Igor Nikolayevich

Authorized signer of the copy of
application for patent on invention

/signature/

G.F. Vostrikov

Head of Division

AN OPTICAL POLARIZER

The invention relates to optics, particularly, to optical light polarizers, that can be suitably used in manufacture of polarizing films and glass, including laminated films and glass for automotive industry, construction and architecture. Further, the claimed optical polarizers can be used in manufacture of liquid-crystal displays and indicators.

Light polarizers that convert the natural light into the polarized one are one of the necessary elements of the up-to-date liquid-crystal (LC) devices for displaying information, control systems and light-operated locking.

The presently used polarizers are represented by a polymer film, oriented by uniaxial extension, dyed in mass by organic dyes or iodine compounds. As a polymer, polyvinyl alcohol (PVA) [1] is mainly used.

PVA-based polarizers, dyed with iodine, have high polarizing characteristics and are extensively used in manufacture of liquid-crystal indicators for screens, watches, calculators, personal computers, etc.

However, an high cost and a low thermal resistance of the PVA-based polarizers do not allow to use them in manufacture of consumer goods, in particular in manufacture of multi-layer glass and films for automotive industry, construction and architecture.

The analog of the claimed optical polarizer is an optical polarizer representing a substrate, whereon applied is a molecularly-oriented layer of a dichroic material capable of forming a nematic phase [2].

To produce a light-polarizing film, a dichroic material is applied in the form of a true solution on a substrate impermeable surface, which surface has been preliminarily provided with anisotropy by a mechanical rubbing using various materials (leather, paper, fabric, etc.). In the course of the subsequent partial evaporation of a solvent, a dichroic material solution undergoes the nematic liquid-crystal state stage, in which state, under action of the surface anisotropy, orientation of molecules of a dichroic material takes place. After evaporation of the residual solvent under the controlled conditions, that prevent disruption of the orientation, a molecularly-oriented polarizing film is formed upon the substrate surface and consists of arranged in parallel and oriented in single direction molecules of a dichroic substance, as which the dichroic dyes [2] were used.

A polarizer of the similar type [3] is a polarizing plate manufactured by applying a solution of some azo-dyes upon a preliminarily rubbed surface of a substrate, with subsequent drying.

Optical polarizers [2] or [3] have a higher thermal resistance as compared with a polarizer based on PVA, because a dye's molecularly-oriented film exhibits a higher thermal stability and can be formed on such highly-resistant materials, as glass.

The following should be mentioned in the first place as disadvantages of polarizers [2] and [3]: an insufficient polarizing capability and a low contrast, as well as the necessity of the preliminary orientation of a substrate by repeated rubbing that is rather difficult to realize in production quantities.

In terms of the technical essence, the most pertinent prior art is an optical polarizer consisting of a substrate whereon applied is a thin film of a molecularly-arranged layer of dyes, being sulfonic acids or their non-organic salts of azo- and polycyclic compounds, or their mixtures of general formula (I):

{Chromogen} (SO₃M)_n, where

Chromogen is a dye's chromophoric system;

-M - H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺;

that are capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase, which allows to produce, on their basis, stable lyotropic liquid crystals (LLC) and compositions based thereon [4].

For manufacture of the known optical polarizer [4]: LLC of a dye is applied on the substrate surface, with simultaneous mechanical orienting with subsequent evaporation of a solvent. Thereby on the substrate surface formed is a thin film of a molecularly-arranged layer of a dye - a polarizing coating (PC) capable of polarizing the light.

In addition to a high thermal and light resistance, polarizer [4] has a higher polarizing efficiency as compared with polarizers [2] and [3], because the orientation method based on the mechanical arranging of LLC is a more efficient method for producing a molecular arrangement of a dye being in the nematic liquid-crystal state, as compared with influence of the surface anisotropy.

A relatively low conductivity caused by the presence of mobile non-organic cations or a proton is to be considered as a disadvantage of polarizer [4]. In this connection, in use of said polarizers [4] as the internal ones for manufacture of liquid-crystal indicators (LCI).

there emerges the necessity of the use of additional protection layers over the internal polarizers, because otherwise the power consumption increases several times, which in turn reduces the service life of LCI.

Moreover, optical polarizer [4] has, besides a relatively low polarizing efficiency, a rather low orienting capability of LC's, and for this reason for manufacture of more efficient LCI's the additional layers for orienting a LC have to be used.

Another disadvantage of polarizer [4] is also the heterogeneity of its properties across the area, caused by the circumstance that the dyes used for manufacture of a LLC-polarizer that comprise water as the main component, have an insufficient wettability of the surface and a pronounced viscous-elastic rheological properties which make difficult the production of homogeneous, and in particular thin, less than 0.1 mcm, polarizing coatings.

It should be also noted that for manufacture of the known optical polarizer [4] only the dyes whose chromophoric system feature is the ability to form a stable lyotropic liquid-crystal phase can be used.

The goal of the invention is to provide an highly-efficient defectless optical polarizer basing on homogenous polarizing coatings (PC) having an adjustable capability of orienting LC, alongside with a low conductivity (less than $10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

The set goal is to be attained by using in manufacture of a polarizer, as at least one polarizing coating, an ultra-thin anisotropically absorbing birefringent layer formed of associates of dichroic dyes, comprising ionogenic groups, or their mixtures, with at least one mole of surfactant ions or their mixtures.

Said associates essentially are surfactants (SUR), wherein, depending on the number of ionogenic groups, molar ratio and type of a surfactant ion, a molecule of a dichroic dye can both play the role of hydrophilic (polar) component, and perform the function of the hydrophobic part of a SUR.

For example, in the presence of two ionogenic groups in a molecule of a dichroic dye, when it is subjected to condensation with one mole of a surfactant ion, a surfactant associate is produced, wherein the hydrophilic part is directly connected with the dye molecule. When a dichroic dye is subjected to condensation with one ionogenic group with one mole of amphoteric SUR, there will be produced an associate, wherein a dye molecule will be in the hydrophobic part. Below cited are various combinations of different types of dyes having different type of surfactant ions and substances. As a result of such condensation, the associates having the SUR properties are produced, and their distinguishing feature is their trend to the aggregation with formation of micelles (aggregates), including those of the anisometric form. Molecules of the dichroic dye can be disposed both in the periphery, and inside the aggregates or micelles, which of a great importance for orienting a LC in LCI.

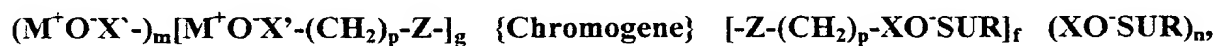
When a certain concentration is reached by a solution of said aggregates, said solution is capable of formation of a lyotropic liquid-crystal phase; when said phase is applied on the substrate surface, with simultaneous orienting action, an anisotropically absorbing birefringent layer can be formed, in which layer planes of chromophoric systems of the dichroic dye molecules and, lying therein, dipole moments of the optical transition are homogeneously oriented with respect to the direction that may be determined either by

the surface anisotropy, or by the direction of mechanical orientation, or under the action of magnetic or electromagnetic fields.

As a dye, the claimed optical polarizer can comprise dyes selected from the following classes: aso-dyes, anthraquinonic, polycyclic (vat), indigoid, polymethyne, arylcarbonic dyes, etc., in turn belonging to those of the direct, active, acid, metal-complex classes, cationic (basic) etc. classes.

At least one dichroic dye can be selected among the dyes capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase.

An optical polarizer according to the invention can comprise at least one polarizing coating being an anisotropically absorbing birefringent layer of associates of dichroic anionic dyes, or their mixtures with surfactant cations and/or amphoteric surfactants, or their mixtures of general formula (II):



where

Chromogene is a dye chromophore system;

$\text{Z} = \text{SO}_2\text{NH}$, SO_2 , CONH , CO , O , S , NH , CH_2 ;

$p = 1 - 10$;

$f = 0-4$; $g = 0-9$;

$n = 0-4$, $m = 0-9$,

$n+f = 1-4$; $m+g = 0-9$;

$\text{X}, \text{X}' = \text{CO}$, SO_2 , OSO_2 , $\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)$;

$\text{M} = \text{H}$; non-organic cation of the following type: NH_4 , Li , Na , K , Cs , Mg , Ca , Ba , Fe , Ni , Co , etc.; organic cation of the following type: RHN_3 , $\text{RR}'\text{NH}_2$, $\text{RR}'\text{R}''\text{NH}$; $\text{RR}'\text{R}''\text{R}^*\text{N}$; $\text{RR}'\text{R}''\text{R}^*\text{P}$, where $\text{R}, \text{R}', \text{R}'', \text{R}^* = \text{alkyl}$ or substituted alkyl of the following type: CH_3 , ClC_2H_4 , HOC_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, substituted phenyl or heteroaryl, $\text{YH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Y})_k-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{Y} = \text{O}$, or NH , $k = 0-10$; heteroaromatic cation of the following type N-alkylpyridinium , $\text{N-alkylquinolinium}$, $\text{N-alkylimidazolinium}$, $\text{N-alkylthiazolinium}$, etc.; $\text{K}'\text{SUR}^+$;

$\text{SUR} = \text{KSUR}^+$, $\text{K}'\text{SUR}^+$, AmSUR , where:

KSUR^+ and $\text{K}'\text{SUR}^+$ are surface-active cations, AmSUR is amphoteric surfactant;

At least one dichroic anionic dye can be selected among the following series:

* dyes capable of formation of a stable lyotropic liquid-crystal phase, for example, sulfonic acids of derivatives of indanthrone, sulfonic acids of derivatives of symmetric diphenyldiimides and dibenzimidazoles of naphthalene-1,4,5,8-, perilene- and antanthrone-3,4,9,10-tetracarboxylic acids, direct yellow lightfast O [4], etc;

- direct dyes, e.g. benzopurpurene 4B (C.I. 448), C.I. direct orange 26, C.I. direct red 48 or 51, C.I. direct violet 88, C.I. direct blue 19, etc.;
- active dyes (triazinic, vinylsulfonic or Protions T), for example, C.I. active red 1, C.I. active yellow 1, C.I. active blue 4, etc.;
- acid dyes, for example various derivatives of bromaminic acid, acid bright-red anthraquinonic N8S, bright-blue anthraquinonic (C.I. 61585), acid green anthraquinonic N2S, acid green anthraquinonic N4Zh, C.I. acid red 138, C.I. acid yellow 135, C.I., acid red 87, C.I., acid black 1, etc.
- of the series of sulfonic acids of polycyclic dyes, e.g. asymmetric phenylimides and benzimidazoles of naphthalene-1,4,5,8-, perilene- and antanthrone-3,4,9,10-tetracarboxylic acids, disulfo-acid of derivatives of indigo, thioindigo or chinacrydone and other sulfonic acids based on the vat dyes and pigments;
- luminescent dyes.

The optical polarizer according to the invention can comprise at least one polarizing coating being an anisotropically absorbing birefringent layer of associates of dichroic cationic dyes, or their mixtures with surfactant anions and/or amphoteric surfactants, or their mixtures of general formula (III):

$M^+O^+X^-)_m [M^+O^+X'-(CH_2)_p-Z]_g \{ \text{Chromogene}^+ \} SUR$, where;

$Z = SO_2NH, SO_2, CONH, CO, O, S, NH, CH_2$;

$p = 1-10$;

$g = 0-1$; $m = 0-1$;

$m+g=1$;

$X = CO, SO_2, OSO_2, PO(O^+M^+)$;

$M = H$; non-organic cation of the following type: $NH_4, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co$, etc.; organic cation of the following type: $RNH_3, RR'NH_2, RR'R''NH, RR'R''R^*N, RR'R''R^*P$, where $R, R', R'', R^* = \text{alkyl or substituted alkyl of the following type: } CH_3, ClC_2H_4, HOC_2H_4, C_2H_5 - C_{10}H_{21}, C_6H_5CH_2, \text{ substituted phenyl or heteroaryl, } YH-(CH_2-$

$\text{CH}_2\text{Y})_k\text{-CH}_2\text{CH}_2$, $\text{Y} = \text{O}$, or NH , $k = 0\text{-}10$; heteroaromatic cation of the following type: N-alkylpyridinium, N-alkylquinolinium, N-alkylimidazolium, N-alkylthiazolinium, etc.; KSUR^+ (surface-active cation), $\text{SUR} = \text{ASUR}^+$, AmSUR , where: ASUR^+ is surfactant cation, AmSUR is amphoteric surfactant;

The optical polarizer according to the invention can comprise at least one polarizing coating being an anisotropically absorbing birefringent layer of associates of dichroic cationic dyes, or their mixtures with surfactant anions, or their mixtures of general formula (IV):

$\{\text{Chromogene}\}\text{-}[\text{Z}\text{-}(\text{CH}_2)_p\text{-}\text{X}^+\text{RR}'\text{R}''\text{SUR}]_n$, where

Chromogene is a dye chromophoric system; $\text{Z} = \text{SO}_2\text{NH}$, SO_2 , CONH , CO , O , S , NH , CH_2 ;

$p = 1\text{-}10$;

$\text{X} = \text{N}$, P ;

R , R' , $\text{R}'' = \text{alkyl}$ or substituted alkyl of the following type: CH_3 , ClC_2H_4 , HOC_2H_4 , C_2H_5 , C_3H_7 ;

$\text{SUR} = \text{ASUR}^-$, AmSUR , where: ASUR^- is a surface-active anion, AmSUR is an amphoteric surfactant;

$n = 1\text{-}4$;

At least one dichroic cationic dye can be selected from the following series:

- luminescent dyes,
- polymethyne (cyanine, hemicyanine, etc.) dyes,
- arylcarbonic dyes,
- heterocyclic derivatives of di-, and triarylphenyl methanes (thiopyraninic, pyroninic, acrydinic, oxazinic, thiazininc, xantenic, azinic, etc. dyes).

To provide the required physical-mechanical, adhesion, aligning, and other properties: at least one polarizing coating of an optical polarizer can further comprise a modifier, in capacity of which modifier the following can be used: hydrophilic and/or hydrophobic polymers of various types, inclusive of liquid-crystal polymers, silicon-organic polymers; plasticizers and varnishes, including silicon-organic substances and also non-ionogenic surfactants. Introduction of a modifier that can be done both at the stage of

formation of the LLC-phase, and also using a treatment of an already produced polarizing coating, allows to diminish the light dispersion that can occur due to the presence of micro-defects in a polarizing coating.

The peculiarity of the associates based on dichroic dyes having surfactant ions is their capability to increase owing to the solubilization phenomenon, the solubility of the water-insoluble dyes in the water and aqueous-organic media, which allows to obtain a polarizer, wherein at least polarizing layer additionally contains a solubilized dichroic dye. Depending on the structure, the dipole moment of the solubilized dye optical transition can either coincide with the associated dye optical transition dipole moment, or situated at a certain angle thereto. This depends both on the surfactant ion structure, and molar ratio of dye : SUR in an associate.

Thus, the claimed polarizer is a substrate, whereon applied is at least one polarizing coating (PC) formed of associates of dichroic dyes comprising ionogenic groups, or their mixtures with at least one mole of surfactant ions, or their mixtures, which are able to provide polarization not only in the visible spectrum range, but also in the UV range, and also in the near-IR range. In case of application of dichroic dyes, wherein the absorption takes place only in the UV-range, PCs can be used as the phase-detering layers.

A PC is an anisotropically absorbing birefringent layer wherein planes of chromophoric systems of the dichroic dye molecules and, lying therein, dipole moments of the optical transition are uniformly oriented with respect to the direction determined either by the surface anisotropy, or the mechanical orientation direction, or under the action of electrostatic, magnetic or electromagnetic fields.

The essential distinguishing feature of the invention is that an optical polarizer comprises, as at least one polarizing coating, an anisotropically absorbing birefringent layer formed of associates of dichroic dyes comprising ionogenic groups, or their mixtures with at least one mole of surfactant ions, or their mixtures.

As a result of condensation of dyes having SUR, formed are associates having the surfactant properties, whose distinguishing feature is the trend to aggregation with formation of micelles (aggregates), including those of the anisometric form. The dichroic dye molecules can be disposed both in the periphery, and inside aggregates or micelles.

In the case of the internal disposition of the dye molecules: on the surface of the anisotropically absorbing birefringent layer there will be positioned the hydrocarbonic

radicals of a SUR, which are a good orientant for a liquid crystal. By varying the radical structure, the orienting ability of a PC can be changed, which is of a great importance for manufacture of LCIs of various types.

The presence of the low-mobility organic ions in the polarizing coatings of the claimed optical results in a low conductivity, which in turn reduces the power consumption, thus extending the service life of LC-devices.

Surfactant properties provide a good wettability and adhesion of LLC compositions, and when said compositions are applied on the substrate surface, there are produced, after drying, defectless homogenous PCs, wherein the thickness difference does not exceed 5%.

In contrast with the known polarizer [4], the use of associates of dichroic dyes comprising ionogenic groups, or their mixtures with at least one mole of surfactant ions, or their mixtures, allows to adjust the hydrophobic-hydrophilic balance in a molecule of a dichroic dye, which is of a great importance for formation of a lyotropic liquid-crystal (LLC) phase. Thus, formation of a predetermined hydrophobic-hydrophilic balance is one of the conditions for forming, of such dye molecules, the over-molecular aggregates; when such aggregates reach a certain concentration, a solution transits into the arranged liquid-crystal state.

The nature of a surfactant, besides influencing the hydrophilic-hydrophobic balance, also significantly influences the solubility of associates in different solvents, which in turn unconditionally influences both the size of aggregates and the process of formation of the LLC phase.

Thus, varying of these two factors - the hydrophilic-hydrophobic balance and solubility of associates of dichroic dyes comprising ionogenic groups, or their mixtures with at least one mole of surfactants, or their mixtures - allows to adjust both the formation process and the type of LLC-phase. This, in its turn, is the circumstance whereon depends also the molecular arrangement degree and, hence, the polarizing parameters of the PC formed after the LLC-composition is applied on the substrate surface, with subsequent removal of a solvent.

The operation principle of the claimed optical polarizer is based on that the non-polarized light, while passing through the PC is partially absorbed by the dye

chromophoric system. Thereby, only that portion of the light waves passes through the PC, in which portion the oscillation direction of the electric component of electromagnetic field is perpendicular to the dipole moment of the optical transition (Fig. 1).

The use, as a polarizing coating, of an anisotropically absorbing birefringent layer formed of associates of dichroic dyes, comprising ionogenic groups, or their mixtures with at least one mole of surfactant ions, or their mixtures, allows to produce an optical polarizer:

- wherein at least one polarizing coating consists of a number of fragments of an unspecified shape, that may differ in colour and the polarization vector direction.
- which is a multi-layer one and comprises at least two applied one upon another polarizing coatings, each consisting of several fragments of an unspecified shape, which may differ in colour and the polarization vector direction, the colour and polarization vector direction of different layers may not coincide;
- which, between the polarizing coatings, further comprises layers of the transparent colourless or dyed materials;
- which, between the substrate and polarizing coating, further comprises the orienting layer, that may be formed both of ⁱⁿnon-organic materials, and on the basis of different polymers;
- which, between the substrate and at least one polarizing coating further comprises a diffuse-reflection layer that may serve, at the same time, as the conductive layer.
- which, as the substrate, comprises a birefringent plate or film, and the polarizing coating is formed at angle 45° with respect to the main optical axis of the substrate.

The associates used for formation of the polarizing coatings have an high solubility not only in water and aqueous-organic solvents, but in the organic solvents as well, which is of a great importance for the case of applying very thin anisotropically absorbing birefringent layers.

The use of associates of dichroic dyes, comprising ionogenic groups, or their mixtures, comprising at least one mole of surfactant ions or their mixtures, for forming the polarizing coating in manufacture of the claimed optical polarizer allows, as for the known polarizer [4], to use a standard equipment for applying different coatings, e.g. installations

used in paint- and varnish-producing industry, as well as printing equipment of various types, including the flexography units.

Using associates of dichroic dyes, comprising ionogenic groups, or their mixtures comprising at least one mole of surfactant ions or their mixtures, optical polarizers being a substrate whereon applied is a PC consisting of several fragments of an unspecified shape, that may differ in the colour and the polarization vector direction can be manufactured. Indeed, the polarization direction can vary arbitrarily on the substrate surface, which allows to produce in this way the polarizing patterns having different direction of each fragment.

For preparing such optical polarizers the following technique can be used: by printing (flexography, letterpress printing or gravure printing) on a PC having the identical polarization vector direction, applied is a pattern in the form of a layer of a water-insoluble varnish of the required shape. After the varnish has been solidified, the unprotected layer of the PC is washed by a suitable solvent (water, or a mix of water and an organic solvent). Then a PC is applied on the substrate once again, which PC can differ in the colour and the polarization vector direction from the fixed PC varnish layer. After that a varnish layer of the required shape is applied once again, which layer leaves the previous pattern unprotected. After solidification with subsequent washing by a solvent, a polarizing pattern is produced, where the areas differ both in the colour and the polarization vector direction.

Using different methods of the multi-roll printing technique, multi-colour polarizing patterns according to the «roll-to-roll» method can be provided.

Use of different glues instead of a varnish allows to manufacture, on any surface, a polarizer in the form of self-gluing polarizing films, and also it can be manufactured by applying a glue layer on a PC in the form of a pattern, with subsequent transfer; this technique can be used both in manufacture of LC indicators with the external disposition of polarizers, and for different kinds of protection of trade marks, or for the purpose to provide diverse colour effects, e.g. in advertising. In manufacture of an optical polarizer according to the glue technique, a technique of the reverse transfer is also possible: application of a glue layer of the necessary shape upon the required surface, positioning of a film, having a PC applied thereon, upon a glue, and tearing-off. A PC layer corresponding only to the glue layer shape will be removed from the film surface on the required surface.

Use of associates of dichroic dyes, comprising ionogenic groups, or their mixture comprising at least one mole of surfactant ions or their mixtures, also allows to realize the layer-by-layer technique of application of a PC. Thereby it is possible to produce optical polarizers consisting of several applied one upon the another PCs, each consisting of several fragments of an unspecified shape, that may differ in the colour and the polarization vector direction.

A subsequent PC of the same dye or another dye can be applied immediately on the preceding PC, or on the intermediate layer of a transparent material, which material can be either colourless, or dyed one. Thereby the polarization vector direction of next PC can change arbitrarily with respect to direction of polarization axes of the preceding PC. Thereby, the PC can be implemented also of other materials, particularly according the techniques [2], [3] Or [4].

Thus, an optical polarizer, which between PCs can further comprise layers of colourless or dyed materials, can be provided.

When the polarized light plane is rotated in a polarizer, brightening of some areas and dying of other areas (in case of monochromatic optical polarizers, wherein different areas of one colour have different directions of the polarization vector) can occur. In case of the use of different dyes, when the polarized light plane is rotated, there will occur either vanishing of a pattern dyed in different colours (in the case when areas of different colours have the identical polarization vector direction), or the sequential vanishing of areas of different colours, differing in terms of the polarization vector direction. In case of the multi-layer PCs, particularly when intermediate transparent dyed materials are used, the number of possible versions will increase.

The above-cited examples of polarizers is of an interest as regards creation of special colour effects (advertising, show-business), and for protection of trade marks and securities, etc.

For formation of PCs using concentrated solutions of associates, the techniques used for producing polymer films also can be used, for example: sheet-die extrusion, casting, etc.

In formation of a PC, the magnetic, electromagnetic and electrostatic fields can be used as an additional orienting action, which fields can be used in the cases when the time

of application is not limited, and for formation of a dichroic light polarizer used are diluted solutions of organic salts of dichroic anionic dyes according to technique [2].

Selection of the application method is also determined by the substrate type, which can be a hard flat, spherical or cylindrical, transparent or reflecting surface of an organic or non-organic glass, silicate glass having a deposited thereon semiconductor layer, silicon plates with a deposited aluminium layer.

Prior to application of a PC, an orienting layer can be formed according to the technique used for applying the orienting layers in manufacture of liquid-crystal cells [6].

Thus, an optical polarizer that, between the substrate and polarizing coating, additionally comprises an orienting layer formed of both non-organic materials, and on the basis of various polymers, can be produced.

The substrate surface in forming a PC can be additionally modified using different sublayers, including the optically active sublayers, for example the diffuse-reflection, birefringent or phase-determining coatings. Thus produced is an optical polarizer characterised in that between the substrate and the polarizing coating it further comprises a diffuse-reflection layer, which can also serve as a conductive layer.

When as the substrate, used is a quarter-wave plate or film, e.g. made of polyvinyl alcohol or polyethylene terephthalate, when a PC is applied at angle of 45° with respect the main optical axis of the substrate, a circular polarizer can be produced (Fig.2, a and b is the direction of the extraordinary and ordinary rays, respectively, n is the PC polarization vector direction).

In forming PCs using associates of dichroic dyes comprising ionogenic groups, or their mixtures with at least one mole of surfactant ions, or their mixtures, optical polarizers in the form of flexible polarizing plates, including the self-gluing ones can be produced on polymer films (polyethylene terephthalate, polycarbonate, triacetylcellulose, other transparent materials).

For manufacture of the claimed optical polarizer on the basis of associates of dichroic dyes comprising ionogenic groups, or their mixtures with at least one mole of surfactant ions, or their mixtures, also diverse glues, including polyvinyl butyral, can be used for the purpose to obtain various kinds of laminated structures, e.g. triplex glass and multi-layer films, which is of an interest for automotive industry and architecture.

For manufacture of the claimed optical polarizer the following can be used: aqueous, aqueous-organic and organic solutions of dichroic anionic dyes that can be prepared either by gradual increase of concentration of diluted solutions of the dye associates (e.g. using evaporation or membrane filtration), or by solving the dry associate of dyes in a suitable solvent (water, a mixture of water and alcohols, bipolar aprotic solvents of DMF or DMSO type, cellosolves, ethyl acetate and other water-miscible solvents) to achieve a required concentration.

Depending on a method employed to form a PC, used are dye solvents having concentration 1 - 30%.

When method [2] is used, it is preferable that on the substrate surface, preliminarily rubbed in a desired direction, more diluted solutions will be applied, while when a PC is formed without preliminarily rubbing of the substrate using the mechanical orienting according to technique [4], used are more concentrated dye solutions, including those that form the stable lyotropic liquid-crystal phase.

Similarly to the case of ⁱⁿ ~~non~~-organic ^{salts} solutions [4], the mechanical arrangement of stable LLC-compositions based on associates of dichroic dyes, comprising ionogenic groups, or their mixtures having at least one mole of surfactant ions or their mixtures, can be carried out under the action of the forces causing a tension strain on meniscus which is formed in time of the wedging-out tear-off of one surface from the other one, between which disposed is a LLC-layer, or in time of application of a shearing force, which can be done simultaneously with application of a LLC on the substrate surface.

Orienting of a LLC on the substrate surface under the action of a shearing force can be implemented when a LLC is applied using a die or doctor blade, the latter can be of the knife- or cylindrical-type.

Solutions of associates of dichroic anionic dyes, comprising ionogenic groups, or their mixture comprising at least one mole of surfactant ions or their mixtures, further can comprise, besides water-miscible organic solvents, the non-ionogenic surfactants, binding and film-forming reagents, and as such the following can be used: polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, polyacrylic acid and its esters, polyacrylamide, polyethylene oxide and polyethylene glycols, polypropylene glycol and their co-polymers, ethyl and oxypropyl esters of cellulose, sodium salt of carboxymethyl cellulose, etc.

Further, to improve stability of associates of dichroic dyes comprising ionogenic groups, or their mixtures comprising at least one mole of surfactant ions, or their mixtures, they can comprise hydrotropic additives of the amide series, for example: dimethylformamide, alkyl amides of phosphoric acid, urea and its N-substituted derivatives, N-alkylpyrrolidone, dicyanamide, as well as their mixtures, and mixtures of amides and glycols.

However, an high solubility in the aqueous-organic mixtures having an high content of an organic solvent, or in organic solvents, and also the presence of a surfactant ion in the structure of associates often allow to avoid the use of surfactants, for the compositions used to form a PC have an high wettability of the hydrophobic surfaces. Further, an high solubility of dyes allows to form, for formation of a PC, more concentrated solutions, which allows to produce optically dense DPLs having an high polarizing efficiency.

To prepare associates of dichroic anionic dyes, comprising ionogenic groups, or their mixture comprising at least one mole of surfactant ions or their mixtures, a number of techniques can be utilized.

One of them consists in the neutralization of diluted solutions of suitable acid forms of the dichroic anionic dyes using aliphatic or heterocyclic amines or hydroxides of tetra-substituted ammonium cations, comprising, as one of substituents, a hydrocarbonic radical with 8 - 18 carbon atoms. Acids of the dyes to be used are preliminarily purified to remove mineral salts; for example, they are washed by hydrochloric acid, with subsequent drying at 100°C.

Another technique consists in heating of solutions of ammonium salts of dichroic anionic dyes having appropriate surfactant bases at the temperature over 60°C, at which temperature the released ammonia volatilizes, and a desired associate is formed. Ordinary reactions of cation exchange using ion-exchanging resins or the membrane technique can also be used.

The third, more general method, suitable to prepare associates of any dichroic dyes, comprising ionogenic groups, or their mixture comprising at least one mole of surfactant ions or their mixtures, consists in exchange of different ions for surfactant ions. The exchange can be carried out with the aid of the membrane techniques which also allow to implement, at the same time, purification of solutions of associates of dichroic anionic

dyes, comprising ionogenic groups, or their mixtures comprising at least one mole of surfactant ions or their mixtures, so that to remove the alien non-organic and organic admixtures. Introduction into a solution, in the course of the membrane purification, various complexones, e.g. trilon B, or «crown ethers», allows to remove multivalent cations (Ca, Cu, Al, etc.), which also can be a cause of formation of particles and residue.

As seen in the following Table, the claimed optical polarizers based associates of dichroic dyes, comprising ionogenic groups, or their mixtures comprising at least one mole of surfactant ions or their mixtures, have a low conductivity as compared with the known ones.

TABLE

Characteristics of optical polarizers

No	Dye	Formula	Conductivity $\times 10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1	Direct yellow lightfast O	(IV), SUR - dodecyl ammonium, $X, X' = \text{SO}_2$; $n=1$; $M = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$; $m=6$	0.1
2	Disulfoacid of indigo (blue)	(I)*, $m=7$; $M = \text{NH}_4$ (IV), SUR-decyltrimethyl ammonium cation; $X, X' = \text{SO}_2$; $n=1$; $M = \text{Na}$; $m=1$; (I)*, $M = \text{NH}_4$, $m=2$	15.0 0.5 10.0
3	Trisulfoacid of thioindigo (crimson)	(IV), SUR-decylpyridinium cation; $X, X' = \text{SO}_2$; $n=1$; $M = \text{N-methylpyridinium}$; $m=2$; (I)*, $M = \text{NH}_4$, $m=2$ - PC cannot be obtained	0.05 -
4	C.I. direct orange 138	(IV), SUR-octyltrimethyl ammonium cation; $X, X' = \text{SO}_2$; $n=1$; $M = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$; $m=1$;	0.04
5	C.I. active yellow 1	(I)*, $M = \text{NH}_4$, $m=2$, $n=0$ (IV), SUR-dodecyl ammonium cation; $X = X' = \text{SO}_2$; $n=1$; $M = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$; $m=1$;	13.0 0.05
6	C.I. acid yellow 135	(I)*, $M = \text{NH}_4$, $m=2$; $n=0$ (IV), triethanolaminic salt of SUR- dodecyltrimethyl aminoacetic acid; $Z = \text{O}$; $p=2$; $X = \text{OSO}_2$; $n=1$; $m=0$; (I)*, $M = \text{NH}_4$, $m=1$, $n=0$	15.0 0.5 20.0

7	C.I. direct yellow 73	(IV), SUR-dodecylimidazolinium cation; $X=SO_2$, $n=2$; $X'=CO$, $M=Ba$, $m=2$; (I)*, $M=NH_4$, $m=4$, $n=0$	0.5 20.0
8	C.I. active bright-violet IT 73	(IV), SUR-cetyltrimethyl ammonium cation; $Z=NH$, $p=1$, $X=SO_2$, $f=1$, $n=0$; $X'=SO_2$, $M=Cs'$, $g=1$; $m=0$ (I)*, $M=NH_4$, $m=2$, $n=0$	0.3 25.0
9	C.I. 63320 acid bright-blue	(IV), SUR-dodecylimidazolinium cation; $Z=SO_2$, $p=2$, $X=OSO_2$, $f=1$, $n=0$; $X'=SO_2$, $M=Na$, $m=2$; $g=0$, (I)*, $M=NH_4$, $m=3$, $n=0$	0.7 20.0
10	C.I. 50315 acid dark-blue	(V), SUR-octylsulfate; $g=0$, $m=2$; $X=SO_2$, $M=NH_4$;	1.0
11	C.I. 44025 acid green Zh	(V), SUR-dodecylsulfonate; $g=0$; $m=2$; $X=SO_2$, $M=NH_4$;	0.5
12	C.I. basic blue 41	(VI), SUR-2-hydroxy-3-(dodecyltrimethyl ammonium)-propanesulfate, triethanol aminic salt; $n=1$	0.5
13	C.I. basic blue 4	(VI), SUR-2-(dimethyloctylamidopropyl ammonium)ethanesulfate, N-methylpyridinium; $n=1$	0.2
14	Methylene blue	(VI), SUR-dimethyldodecyl ammonium of acetic acid, triethanolaminic salt of; $n=1$	0.5
15	C.I. Basic 22	(VI), SUR-octyldimethyl ammonium ethane sulfate, ammonium salt; $n=1$	1.0

* Prototype

CLAIMS

1. An optical polarizer, comprising a substrate and, applied thereon, one or more polarizing coatings, characterized in that at least one polarizing coating is an anisotropically birefringent layer, formed of associates of dichroic dyes comprising ionogenic groups, or their mixtures with at least one mole of surfactant ions, or their mixtures.
2. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one dichroic dye is selected from a series of dyes capable of forming a lyotropic liquid-crystal phase.
3. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one

polarizing coating is an anisotropically absorbing birefringent layer, formed of associates of dichroic anionic dyes, or their mixtures with surfactant cations and/or amphoteric surfactants, or their mixtures of the following general formula:



where

Chromogene is a dye chromophore system;

Z = SO₂NH, SO₂, CONH, CO, O, S, NH, CH₂;

p = 1 - 10; **f** = 0-4; **g** = 0-9;

n = 0-4, **m** = 0-9,

n+f = 1-4; **m+g** = 0-9;

X, X' = CO, SO₂, OSO₂, PO(OM⁺);

M = H; ⁱⁿnon-organic cation of the following type: NH₄, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co, etc.; organic cation of the following type: RHN₃, RR'NH₂, RR'R''NH; RR'R''R*N; RR'R''R*P, where R, R', R'', R* = alkyl or substituted alkyl of the following type: CH₃, ClC₂H₄, HOC₂H₄, C₂H₅ - C₁₀H₂₁, C₆H₅CH₂, substituted phenyl or heteroaryl, YH-(CH₂-CH₂Y)_k-CH₂CH₂-, Y = O, or NH, k = 0-10; heteroaromatic cation of the following type N-alkylpyridinium, N-alkylquinolinium, N-alkylimidazolium, N-alkylthiazolinium, etc.; K'SUR⁺,

SUR = KSUR⁺, K'SUR⁺, AmSUR, where: KSUR⁺ and K'SUR⁺ are surface-active cations, AmSUR is amphoteric surfactant.

4. The optical polarizer according as claimed in claim 3, characterized in that at least one dichroic anionic dye is selected from a series of dyes capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase.
5. The optical polarizer as claimed in claim 3, characterized in that at least one dichroic anionic dye is selected from the class of direct dyes.
6. The optical polarizer as claimed in claim 3, characterized in that at least one dichroic anionic dye is selected from the class of active dyes.
7. The optical polarizer as claimed in claim 3, characterized in that at least one dichroic anionic dye is selected from the class of acid dyes.
8. The optical polarizer as claimed in claim 3, characterized in that at least one dichroic anionic dye is selected from the series of sulfonic acids of polycyclic dyes.
9. The optical polarizer as claimed in claim 3, characterized in that at least one dichroic anionic dye is a luminescent one.
10. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one polarizing coating is an anisotropically absorbing birefringent layer formed of associates of dichroic cationic dyes, or their mixtures with surfactant anions and/or amphoteric surfactants, or their mixtures of the following general formula:

$(M^+O^-X^-)_m [M^+O^-X^-(CH_2)_p-Z]_g \{ \text{Chromogene}^+ \} SUR$, where

$Z = SO_2NH, SO_2, CONH, CO, O, S, NH, CH_2$;

$p = 1-10$; $g = 0-1$;

$m = 0-1$;

$m+g=1$;

$X = CO, SO_2, OSO_2, PO(OM^+)$;

$M = H$; non-organic cation of the following type: $NH_4, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co$, etc.; organic cation of the following type: $RNH_3, RR'NH_2, RR'R''NH, RR'R''R^*N, RR'R''R^*P$, where $R, R', R'', R^* =$ alkyl or substituted alkyl of the following type: $CH_3, ClC_2H_4, HOC_2H_4, C_2H_5 - C_{10}H_{21}, C_6H_5CH_2$, substituted phenyl or heteroaryl, $YH-(CH_2-CH_2Y)_k-CH_2CH_2$, $Y = O$, or NH , $k = 0-10$; heteroaromatic cation of the following type: N-alkylpyridinium, N-alkylquinolinium, N-alkylimidazolinium, N-alkylthiazolinium, etc.; $KSUR^+$ (surfactant cation);

$SUR = ASUR^-, AmSUR$, where: $ASUR^-$ is surface active cation, $AmSUR$ is amphoteric surfactant.

11. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one polarizing coating is an anisotropically absorbing birefringent layer formed of associates of dichroic cationic dyes, or their mixtures with surfactant anions or their mixtures of the following general formula:



where **Chromogene** is a dye chromophore system;

Z = SO₂NH, SO₂, CONH, CO, O, S, NH, CH₂;

p = 1-10;

X = N, P;

R, R', R'' = alkyl or substituted alkyl of the following type: CH₃, ClC₂H₄, HOC₂H₄, C₂H₅, C₃H₇;

SUR = ASUR⁻, AmSUR, where

: ASUR⁻ is a surface-active anion,

AmSUR is an amphoteric surfactant;

n = 1-4;

12. The optical polarizer as claimed in claims 10 or 11, characterized in that at least one dichroic cationic dye is the luminescent one.

13. The optical polarizer as claimed in claims 10 or 11, characterized in that at least one dichroic cationic dye is selected from the series of polymethyne (cyaninic, hemicyaninic, etc.) dyes.

14. The optical polarizer as claimed in claims 10 or 11, characterized in that at least one dichroic cationic dye is selected among the arylcarbonic dyes.

15. The optical polarizer as claimed in claims 10 or 11, characterized in that at least one dichroic cationic dye is selected from the series of heterocyclic derivatives of di-, and triarylphenyl methanes (thiopyraninic, pyroninic, acridinic, oxazinic, thiazinic, xantenic, azinic, etc.) dyes.

16. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one polarizing coating further comprises a modifier, and as such the following can be used: hydrophilic and/or hydrophobic polymers of various types, including liquid-crystal polymers, silicon-organic polymers, plasticizers and varnishes, as well as non-ionogenic surfactants.

17. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one polarizing coating further comprises a solubilized dye.
18. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one polarizing coating consists of several fragments of an unspecified shape, which fragments can differ in the colour and the polarization vector direction.
19. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in being a multi-layer one and consisting of at least two applied one upon another polarizing coatings, each consisting of several fragments of an unspecified shape, that can differ in the colour and the polarization vector direction, the colour and the polarization vector direction of different layers may not coincide.
20. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that between the polarizing coatings it further comprises layers of transparent colourless or dyed materials.
21. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that between the substrate and the polarizing coating it further comprises an orienting layer that can be formed both of non-organic materials, and on the basis of different polymers.
22. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that between the substrate and at least one polarizing coating it further comprises a diffuse-reflection layer that can serve also as a conductive layer.
23. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that as the substrate it comprises a birefringent plate or film, and the polarizing coating is formed at angle 45° with respect to the main optical axis of the substrate.

References taken into account in drafting the application:

1. US patent 5,007,942, cl. G 02 B 5/30, publ. 1991
2. US patent 2,544,659, cl. 350-148, publ. March 11, 1951
3. JP patent 1-183602 (A), cl. G 02 B 5/30, G 02 B 1/08, publ. July 21, 1989
4. Application PCT WO 94/28073, cl. C 09 B 31/147, publ. December 08, 1994 -
Prototype
5. Application RF 95117403, cl. G 02 B 5/30; B.I. 26 (1997), p. 239
6. J. Cognard. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1, 1982.

ABSTRACT

An Optical Polarizer

The invention relates to optics, particularly, to optical polarizers, that can be suitably used in manufacture of polarizing films and glass, including laminated films and glass for automotive industry, construction and architecture. The claimed polarizers can be further used in manufacture of liquid-crystal displays and indicators.

The goal of the invention is to provide an highly-efficient defectless optical polarizer basing on homogenous polarizing coatings (PC) having a low conductivity (less than 10^{-10} Ohm¹ . cm⁻¹).

The set goal is to be attained by using in manufacture of a polarizer, as at least one polarizing coating, an anisotropically absorbing birefringent layer formed of associates of dichroic dyes, comprising ionogenic groups, or their mixes, with at least one mole of surfactant ions or their mixes.

Thus, the claimed polarizer is a substrate, whereon applied is at least one polarizing coating formed of associates of dichroic dyes comprising ionogenic groups, or their mixtures, with at least one mole of surfactant ions or their mixtures, which are able to provide polarization not only in the visible spectrum range, but also in the UV range, and also in the near-IR range.

A PC is an anisotropically absorbing birefringent layer wherein planes of chromophoric systems of the dichroic dye molecules and, lying therein, dipole moments of the optical transition are uniformly oriented with respect to the direction determined either by the surface anisotropy, or the mechanical orientation direction, or under the action of electrostatic, magnetic or electromagnetic fields.

The essential distinguishing feature of the invention is that the optical polarizer comprises, as at least one polarizing coating, an anisotropically absorbing birefringent layer formed of associates of dichroic dyes comprising ionogenic groups, or their mixtures with at least one mole of surfactant ions, or their mixtures.

The presence of the low-mobility ions in the polarizing coatings of the claimed optical polarizer results in a low conductivity, which in turn reduces the power consumption, thus extending the service life of LC-devices.

Further, the surfactant properties of associates provide a good orienting capability of the polarizing coatings, which capability can be adjusted by changing the nature of a surfactant.

As a dye, the claimed optical polarizer can comprise dyes selected from the following classes: aso-dyes, anthraquinonic, polycyclic (vat), indigoid, polymethyne, arylcarbonic dyes, etc., in turn belonging to those of the direct, active, acid, metal-complex, cationic (basic) classes, etc.

